

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-147793

(43)Date of publication of application : 26.05.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/42  
 G03F 7/30  
 H01L 21/027  
 H01L 21/3065  
 H01L 21/306  
 // C23F 1/00

(21)Application number : 10-321876

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP  
 SHIMADA PHYS & CHEM IND CO  
 LTD

(22)Date of filing : 12.11.1998

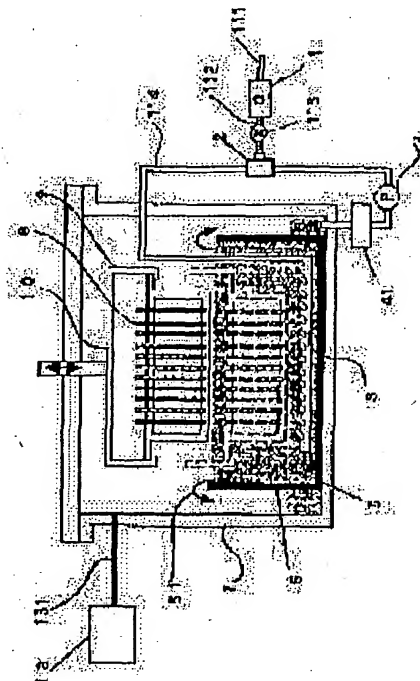
(72)Inventor : OYA IZUMI  
 NODA SEIJI  
 MIYAMOTO MAKOTO  
 KUZUMOTO MASAKI  
 OMORI MASASHI  
 KATAOKA TATSUO

## (54) METHOD FOR REMOVING PHOTORESIST FILM AND APPARATUS THEREFOR

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove photoresist films by a method capable of reducing the amount of raw material used and cost for ventilation equipment, less liable to adversely affect the environment and having high removal efficiency.

**SOLUTION:** Substrates 8 each having a photoresist film are arranged in a hermetically sealed system so that the surfaces of the substrates 8 can be brought into contact with a photoresist film removing solution and ozone is allowed to exist near the surface of the solution in the form of gas and/or dissolved gas. The relative position of the surfaces of the substrates 8 and the surface of the solution is varied to decompose and remove the photoresist films. The relative position is continuously or intermittently varied in an arbitrary range from a position at which the bottoms of the substrates 8 present above the surface of the solution to a position at which the tops of the substrates 8 present under the surface of the solution.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-147793

(P2000-147793A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	2 H 0 9 6
	7/30	5 0 1	4 K 0 5 7
H 0 1 L 21/027		C 2 3 F 1/00	1 0 4
21/3005		H 0 1 L 21/30	5 7 2 B
21/306		21/302	H 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-321876

(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998.11.12)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(71) 出願人 000219004

島田理化学工業株式会社

東京都調布市柴崎2丁目1番地3

(72) 発明者 大家 泉

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100082144

弁理士 青山 茂 (外1名)

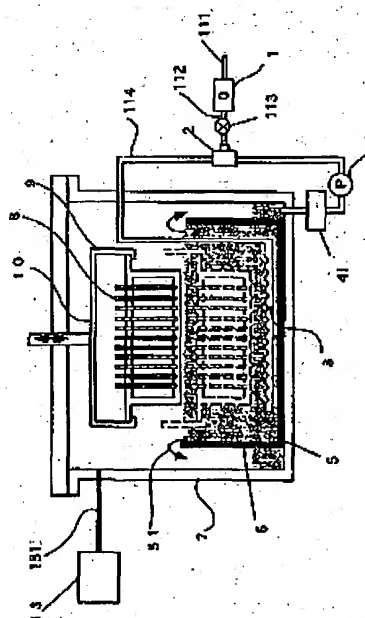
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソスト膜除去方法およびそのための装置

(57) 【要約】

【課題】 原料の使用量や換気設備のためのコストが低減でき、環境に優しくかつ除去効率の高いフォトリソスト膜除去方法およびそのための装置を提供すること。

【解決手段】 密閉された系内において、フォトリソスト膜を有する基板表面をフォトリソスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ該溶液の液面付近でオゾンを経ガスおよび/または溶液に混入させた状態で存在させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトリソスト膜を分解し除去するフォトリソスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトリソスト膜除去方法。



(2)

特開2000-147793

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板表面をフォトレジスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ該溶液の液面付近でオゾン

をガスおよび／または溶液に混入させた状態で存在させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトレジスト膜を分解し除去するフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続して

または断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法。

【請求項2】 フォトレジスト膜除去溶液が、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれるものであって、密閉された系内にオゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時または別個に供給することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項3】 オゾンをフォトレジスト膜除去溶液中に混入させることにより、オゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時に供給する請求項2記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項4】 前記相対位置の変化を、基板を移動させることにより制御する請求項1～3のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項5】 前記相対位置の変化を、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させることにより制御する請求項1～3のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項6】 オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および前記密閉された系内に超音波振動をさらに付与することを特徴とする請求項1記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項7】 密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板の表面に、請求項2または3記載のオゾンおよびフォトレジスト膜除去溶液を連続してまたは断続的に供給するフォトレジスト膜除去方法であって、フォトレジスト膜除去溶液を噴霧形態で連続してまたは断続的に供給することを特徴とするフォトレジスト膜除去方法。

【請求項8】 フォトレジスト膜除去溶液を回収し、再度調整した後、再使用することを特徴とする請求項1または7記載のフォトレジスト膜除去方法。

【請求項9】 密閉容器内部に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽、該フォトレジスト膜除去溶液中にオゾンガスを噴射するための噴射孔を有するオゾンガス供給管、フォトレジスト膜を表面に有する基板を前記溶液の液面と接触するように配置し固定するための基板カセット、該基板カセットを移動させるためのカセット移動機構およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含む、請

求項1～6のいずれかに記載の方法に使用するフォトレジスト膜除去装置であって、前記反応槽内へガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を同時または別個に供給するフォトレジスト膜除去装置。

【請求項10】 カセット移動機構を連続してまたは断続的に移動させることにより、基板表面とフォトレジスト膜除去溶液の液面との相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において変化できることを特徴とする請求項9記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項11】 反応槽が、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させるための自動開閉口を有する請求項9記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項12】 オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および超音波発生器をさらに含む請求項9記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項13】 前記処理槽が、フォトレジスト膜除去溶液および／またはオゾンガスを再使用または排気するための手段を含む請求項9～12のいずれかに記載のフォトレジスト膜除去装置。

【請求項14】 密閉容器内部に、フォトレジスト膜を表面に有する基板を固定するための基板カセット、オゾンガス供給管、フォトレジスト膜除去溶液を供給するための送液管およびオゾンガスおよび／またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含む、請求項7記載の方法に使用するフォトレジスト膜除去装置であって、前記フォトレジスト膜除去溶液が送液管から溶液または噴霧形態で供給され、およびオゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液が連続してまたは断続的に供給されることを特徴とするフォトレジスト膜除去装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【用語の定義】本発明において使用する「オゾン化ガス」とは、20℃においてオゾンガスを5モル%以上含有する酸素を含むガスをいう。また、ここにおいて、「密閉された系」とは、熱力学的には閉じた系(open system)であるが、導入されたオゾンガスや、本発明のフォトレジスト膜の除去工程において発生するガスまたは蒸気等がそのままの形態で系外へ放出されないことをいう。さらに、ここで使用する「オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液」は、前記オゾン化ガスを特定の手段でフォトレジスト膜除去溶液に混入させたものを意味する。

【0002】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機物被膜の除去方法、特に、半導体装置などのフォトリソグラフィ工程に使用されている有機高分子化合物であるフォトレジスト被膜の除去方法およびそのための装置に関するもの

(3)

特開2000-147793

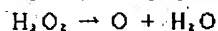
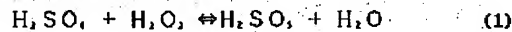
3

である。

【0003】

【従来の技術】フォトリソ材料は、一般に、集積回路、トランジスタ、液晶あるいはダイオード等の半導体の製造プロセスにおいて、微細なパターンを形成するためのフォトリソグラフィ工程および/またはそれに後続する電極パターンを形成するためのエッチング工程で使用されている。例えば、シリコン基板等の半導体基板（特に、シリコン基板はウエーハと呼ばれる。）上に所望のパターンでシリコン酸化膜を形成する場合、先ず、基板表面に酸化膜を形成し、洗浄した後、その酸化膜上にパターンに適合したフォトリソ材料を塗布し、フォトリソ被膜を形成する。次に、所望のパターンに対応したフォトマスクをフォトリソ被膜上に配し、露光する。次いで、現像工程に付すことにより、所望のパターンのフォトリソ被膜が得られる。その後、エッチング工程において、得られたフォトリソ被膜パターンに従って酸化膜を除去する。最後に、フォトリソ被膜を取り除いた後、ウエーハ表面の洗浄を行うことにより、所望の酸化膜パターンが形成される。

【0004】上記エッチング工程において、ウエーハ表面から不要なフォトリソ被膜を除去する方法として \*



により、ペルオキシ硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_5$ ：一般に、カルペラとも呼ばれる）と酸素原子（ $\text{O}$ ）が発生する。これらの強い酸化性により、有機フォトリソ被膜が灰化処理されて無機物質と化し、その無機物質が熱硫酸により分解されて剥離除去されるものである。

【0006】しかしながら、上記の2式から分かるように、この方法では、熱硫酸に過酸化水素を添加する度に水が生成して硫酸媒体を希釈するため、混合後の熱硫酸の濃度が経時的に低下するという問題があった。また、この方法は、前者と同様に、高温の濃硫酸の使用および過酸化水素との混合時に発熱が生じることなど、非常に危険性の高い方法であること、さらにはクリーンルーム内で強い換気が必要であるため空調設備費用が高いこと等の不利益があった。

【0007】上記熱硫酸等以外のフォトリソ被膜酸化分解剤としては、106液と呼ばれる非水混和性のフォトリソ被膜除去専用液（ジメチルスルホキシド30%：モノエタノールアミン70%）等も開発されているが、これらは、前記熱硫酸や硫酸／過酸化水素混合液に比べて酸化分解性が低いこと、および非水混和性であるために廃液処理が困難であることなどの問題点を有していた。

【0008】上記のおよび②に関する問題点を克服する方法として、酸化剤としてオゾンガス／熱硫酸系を用いるフォトリソ被膜除去方法が提案されている（特開昭57-180132号公報等）。前記特開昭57-180132号公報に記

4

\*は、①酸素ガスプラズマによる方法；および②の種の酸化剤を用いた方法が知られている。酸素ガスプラズマによる方法（①）は、一般に、真空および高電圧下に酸素ガスを注入することにより、酸素ガスプラズマを発生させ、そのガスプラズマとフォトリソ被膜との反応により、フォトリソ被膜を分解し、除去するものである。しかしながら、この方法では、酸素ガスプラズマを発生させるために高価な発生装置が必要であること、および前記プラズマ中に存在する荷電粒子により、素子を含むウエーハ自体がダメージを受けること等の問題があった。フォトリソ材料を分解するための種の酸化剤を用いる方法（②）としては、熱濃硫酸あるいは熱濃硫酸と過酸化水素との混合液を酸化剤として用いる方法が既知である。しかしながら、熱濃硫酸を用いる場合、濃硫酸を150℃程度まで加熱する必要があるため、非常に危険性が高いという不利益がある。

【0005】熱濃硫酸と過酸化水素との混合液は、以下のスキームに従って酸化分解物質を放出する。先ず、140℃付近に加熱した熱濃硫酸に過酸化水素を添加する。

この際、式：

【化1】

載の方法は、オゾン含有ガスを熱硫酸中でバブリングさせて、基板または絶縁物層上に被覆した有機物質（いわゆる、レジスト被膜）あるいは無機汚染物質を剥離する方法であり、その方法に使用する洗浄装置（断面図：図8）も開示されている。図8に示す前記公報記載の洗浄装置は、ヒーター11上に設置された石英容器6の内部には、約110℃に加熱された熱濃硫酸5が満たされ、かつ複数個のガス噴射孔3を有する石英送気管12が装着されている。石英容器6外部のガス導入管11から供給された原料ガス（通常、酸素を含むガス）をオゾン発生器1によりオゾン化酸素に変換し、それを石英送気管12を通じて熱濃硫酸5の中に噴出することにより、オゾンガスと濃硫酸が反応し、ペルオキシ硫酸と酸素原子が生成される。これらの強い酸化性により、熱濃硫酸中に浸漬された処理基板表面のフォトリソ被膜を除去する。

【0009】この公報に記載の方法では、酸化分解時に水が発生しないため、硫酸濃度が変化しないことから、硫酸の交換頻度を低減できることを特徴としているが、原料コストが高いという問題点もあった。また、この方法および装置では、高温の濃硫酸を使用するため、従来法と同様に、作業上の危険性が高く、かつオゾン化酸素のバブリングにより酸化剤の蒸気が発生するため、非常に強い換気が必要であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来既知のフォトリソ被膜除去方法や装置における上記問

(4)

特開2000-147793

5

題点を解決するために、原料の使用量や換気設備のためのコストが低減でき、環境に優しくかつ除去効率の高いフォトレジスト膜除去方法およびそれに使用する装置を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の態様は、密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板表面をフォトレジスト膜除去溶液と接触し得るように配置させ、かつ前記溶液の液面付近でオゾンガスをガスおよび/または溶液に混入させた状態で存在させ、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させてフォトレジスト膜を分解し除去するフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法であって、前記相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において連続してまたは断続的に変化させることを特徴とするフォトレジスト膜除去方法を提供する。

【0012】本発明の方法において使用するフォトレジスト膜除去溶液は、所望の量のオゾンを含む溶液であればよく、例えば、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれてよい。本発明の方法では、前記オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を、同時または別個に供給することが可能である。

【0013】本発明の方法において、前記基板表面と前記溶液の液面との相対位置は、

- (1) 基板自体を移動させること；または
- (2) フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させること

のいずれかにより制御できる。ここで、前記移動及び変位は、連続してまたは断続的に行ってよい。

【0014】本発明の方法では、オゾン含有フォトレジスト膜除去溶液を使用し、および前記密閉された系内に超音波振動を付与することもできる。

【0015】あるいは、本発明の方法の別法としては、密閉された系内において、フォトレジスト膜を有する基板の表面に、オゾン化ガスおよび噴霧形態のフォトレジスト膜除去溶液を連続してまたは断続的に供給することを包含する。

【0016】本発明の方法では、使用後のフォトレジスト膜除去溶液を回収し、再度調整した後、再使用することも可能である。

【0017】本発明の第2の態様としては、密閉容器内部に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽、フォトレジスト膜除去溶液中にオゾンガスを噴射するための噴射孔を有するオゾンガス供給管、フォトレジスト膜を表面に有する基板を前記溶液の液面と接触するように配

6

置し固定するための基板カセット、その基板カセットを移動させるためのカセット移動機構およびオゾンガスおよび/またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含むフォトレジスト膜除去装置を提供する。本発明の装置によれば、前記オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液を反応槽内へ同時または別個に供給することができる。

【0018】上記装置において、カセット移動機構を連続してまたは断続的に移動させるか、またはフォトレジスト膜除去溶液の反応槽への供給・排出を連続してまたは断続的に制御することにより、基板表面とフォトレジスト膜除去溶液の液面との相対位置を、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において変化できる。

【0019】本発明の装置において、前記溶液の供給・排出を制御する場合、反応槽は、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させるための自動開閉口を有してよい。

【0020】また、本発明の装置は、超音波発生器をさらに含んでいてよい。この場合、使用される除去溶液は、気泡を含まないオゾン含有フォトレジスト膜除去溶液であることが望ましい。

【0021】あるいは、本発明は、密閉容器内部に、フォトレジスト膜を表面に有する基板を固定するための基板カセット、オゾンガス供給管、フォトレジスト膜除去溶液を供給するための送液管およびオゾンガスおよび/またはフォトレジスト膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を含むフォトレジスト膜除去装置も提供する。前記装置において、送液管から供給されるフォトレジスト膜除去溶液は、溶液または噴霧形態であってよく、さらに、オゾンガスおよびフォトレジスト膜除去溶液は、連続してまたは断続的に供給され得る。前記処理槽は、フォトレジスト膜除去溶液および/またはオゾンガスを再使用または排気するための手段を含んでいてよい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に実施例を用いて本発明の方法およびそれに用いる装置を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

本実施例は、本発明の第2の態様のフォトレジスト膜除去装置(A1；図1)を用いたフォトレジスト膜除去方法に関する。

【0023】本発明において除去処理し得るフォトレジスト膜とは、半導体素子製造工程において使用される有機高分子化合物を含有するレジスト材料から形成される被膜であって、さらに高濃度のドーピングにより表面が変質された被膜や、エッチング工程において無機物質が表面に付着した被膜も包含する。

(5)

特開2000-147793

7

8

【0024】上記フォトレジスト膜を表面に有する基板は、半導体素子の製造に通常使用されるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコンウエーハ、液晶表示素子用ガラス基板、電子基板用ガラスエポキシ基板等が挙げられる。

#### 【0025】・装置

図1によれば、本発明の装置(A1)の作用の概略は、まず、原料ガスとして酸素を主成分とするガスを供給管111から供給し、オゾン発生器1を介して原料ガスの少なくとも5モル%、好ましくは5～100モル%までをオゾン化する。本明細書では、簡略化するために、このオゾン化ガスを含むガスを、以下「オゾン化ガス」と呼ぶ。

【0026】ここで、オゾン化ガス中のオゾン含有量は、処理する基板の大きさおよびフォトレジストの種類などに依存して変化してよい。また、オゾン発生器への酸素を含むガスの供給量は、オゾン化ガス中に必要とされるオゾン含有量に依存して変化してよい。

【0027】得られたオゾン化ガスを、ポンプ4により供給されるフォトレジスト膜除去溶液とエジェクター2で混合し、オゾン化溶液5を生成する。この溶液を、供給管114を通じて密閉容器7内の反応槽6中に導入する。本発明の装置(A1)では、オゾンガスの発生量を減衰させる要因であるオゾン発生器1への水分の侵入を防止するために、エジェクター2の手前に逆止弁113を設けている。さらに好ましくは、オゾン発生器1に供給されるガスを検出する素子を設置して、原料ガスの未供給時には逆止弁113を閉じるように制御する。

【0028】本発明で使用できるフォトレジスト膜除去溶液は、純水；硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、過酸化水素等の酸性水溶液；水酸化アンモニウム等のアルカリ性水溶液；アセトン等のケトン類およびイソプロパノール等のアルコール類を含む有機溶媒；およびそれらの混合物から成る群より選択できる。廃液処理等の問題点から、純水を使用するのが最も好ましいが、フォトレジスト除去速度を向上させたり、高濃度イオンドープ後の変質膜または基板上の汚染物質を除去しようとする場合は、純水以外の溶媒または前記溶媒の混合液を使用するのが望ましい。

【0029】本発明の装置(A1)において使用するオゾン化溶液中オゾン濃度は、飽和状態であって、好ましくは20℃において、10～200ppmであり得る。この濃度は、オゾン化ガス中のオゾン含有量を調節することにより、変化できる。

【0030】オゾン化溶液5の供給により反応槽6からオーバーフローした余剰のオゾン化溶液5(図1中、矢印51)は、密閉容器7で回収され、フィルター41を介して再循環される。処理後に不要となったオゾン化ガスは、オゾンガス排出管111を通じて排オゾン処理器13で酸素に戻した後、大気に排出される。したがって、本発明によれば、密閉容器中で膜の除去作業を行うため、有害なガ

スが大気中に飛散せずかつ大規模な換気設備が不要である。また、作業後に使用溶液を循環するため原料コストの削減も可能である。

【0031】本発明の装置(A1)を用いて、フォトレジスト膜を表面に有する基板8を処理する場合、基板8は、所定の方向に基板カセット9内に固定される。ここで、基板カセット9とは、同時に処理するのが望まれる所定の枚数の基板が、基板表面それぞれが一定の間隔で平行となるように固定できる手段(例えば、溝など)を有してよい。その基板カセット9が固定されたカセット移動機構10の移動によって、密閉容器7内で上下移動できる。基板カセットの上下移動は、特に好ましくは、基板表面とフォトレジスト除去溶液の液面がほぼ垂直となるような角度で行なわれる。しかしながら、本発明において、基板表面とレジスト除去溶液の液面が有効に接触できるのであれば、前記角度に限定されるものではない。

【0032】図1中、実線で示された基板8、基板カセット9およびカセット移動機構10は、カセット移動機構10により基板を最上位(基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置)に引き上げた時の状態を示し、また、破線は、基板を最下位(基板上部が前記溶液の液面下にある位置)まで下げた時の状態を表す。本発明では、処理する基板を、前記最上位～最下位～最上位までを1パスとする上下移動を少なくとも1回に付す。ここで、基板の上下移動は、連続的でも断続的(すなわち、間欠的)であってよい。

#### 【0033】・フォトレジスト膜除去プロセス

ここで、基板の上下移動を含む本発明の方法によるフォトレジスト膜の除去プロセスを、図2の概念図を参照して詳細に説明する。図2において、フォトレジスト膜81を表面に有する基板8は、底部から半分の面積がオゾン化溶液5に浸漬されている。ここで、フォトレジスト膜除去溶液として純水を用いた場合、得られるオゾン化ガス含有溶液中のオゾン含有量が20℃で50ppmであると、この溶液中でのフォトレジスト膜の酸化分解による除去速度は、約0.04～約0.08μm/分であった。

【0034】前記オゾン化溶液中において、基板表面のフォトレジスト膜は、オゾン化溶液の膜に覆われ、オゾンガスの拡散速度が遅くなる。そのため、オゾン化溶液で被覆されたフォトレジスト膜は、ある程度分解されて低分子量化されるが、その後、有効に酸化作用が進行しない。これに対し、オゾン化溶液と大気との間の気液界面付近82(液面上、約1cmの範囲)では、高濃度のオゾンガスが存在し、それがオゾン化溶液の膜で被覆されたフォトレジスト膜に供給され得るため、オゾン化溶液中よりも大量のオゾンガスと接触できる。このような気液界面82では、前記除去速度の数倍の速さでフォトレジスト膜の酸化分解が生じ得る。さらには、オゾン含有ガ



(6)

特開2000-147793

9

10

泡（図2中、52）が気中で破裂する際、周囲のオゾン水を基板に付着させる作用を現す。本発明者らは、基板に付着したオゾン化溶液が重力に従って下方に流れ落ちる際に、低分子量化したフォトレジスト膜を一緒に洗い流す作用（すなわち、洗浄作用）もあることを見出した。

【0035】例えば、基板8自体を移動させる本実施例の装置（A1）において、基板8をオゾン化溶液5中から上方へ移動させる際には、図3（a）に示すように、時間軸に対して、基板の位置をHminからHmaxまで等速（好ましくは1～100cm/分）で移動させる（範囲I）。これにより、上記気液界面付近でのフォトレジスト膜除去作用を基板全面に亘って有効とすることができ、前記の移動は、連続的であっても断続的（間欠的）であってもよい。すなわち、基板は、連続的に等速で移動させても、特定の相対位置を一定の間隔で移動（好ましくは0.5～10分毎に1～10cm移動）させてもよい。

【0036】装置（A1）において、基板8を下方へ移動してオゾン化溶液5へ浸漬させる際には、前記の上方への移動速度よりも速く（例えば、10cm/分以上、最も好ましくは10～1000cm/分の間の速度で）移動させる（図3（a）の範囲II）。速い速度で基板をオゾン化溶液に浸漬すると、フォトレジスト膜と液面との間に摩擦力が生じて、比較的高分子量のフォトレジスト膜片でも溶液中に剥離または溶解することが可能である。

【0037】オゾン化溶液中に存在または溶解した比較的高分子量のフォトレジスト膜片は、その後、前記溶液中で酸化分解されるか、あるいは密閉容器7へ回収された後、フィルター41によって捕集され得る。また、フィルター41に加熱設備を装備すると、フォトレジスト膜片をより効率よく分解でき、それによって、オゾン化溶液の交換頻度をさらに低減できる。

【0038】本実施例では、前述の如く基板を上下に移動させることを少なくとも1回行う。さらに、本発明の方法における処理の最終段階では、基板をオゾン化溶液中から一気に引き上げると、フォトレジスト膜の剥離が生じやすく、その後の基板洗浄処理がより効率よく行われる（図3（a）範囲III）。

【0039】あるいは、本発明の方法および装置において、基板の移動は、図3（b）に示すように断続的（間欠的）に行ってもよい。例えば、基板を0.5～2分オゾン化ガス中に保持した後、10秒～1分間オゾン化溶液中に浸漬してよい。大気中から前記溶液への基板の移動は、基板表面に付着した溶液が乾燥した後に行うことが、特に有効である。本発明では、前記のような基板の上下移動プロセス中に、急速に上下する工程をさらに含むことにより、フォトレジスト膜が剥離し易くなり、膜の除去速度が向上され得る。

【0040】本実施例におけるフォトレジスト膜の除去速度は、使用されるフォトレジスト材料および膜の処理方法等に依存して変化するが、約0.1～5μm/分の範囲であった。この速度範囲は、本発明の方法が、従来既知の除去方法に比べ、数倍向上したことを表している。

#### 【0041】実施例2

実施例1では、基板表面と前記溶液の液面との相対位置を、基板自体を移動させて、変化させる方法および装置について説明したが、本発明では、フォトレジスト膜除去溶液の液面を変位させることにより制御することも可能である。図4に、溶液の液面を変位させる場合の装置の例を示す。図4に示す装置（A2）は、基本的には図1に示す装置（A1）と同様の構成から成る（原料ガスは酸素を含むガスであり、実施例1に記載のフォトレジスト膜除去溶液がいずれも使用できる）。しかしながら、本実施例の装置（A2）では、密閉容器7内でのカセット移動機構10による基板8の上下移動は必須ではない。密閉容器7内の反応槽6には、自動開閉口61が設けられており、これにより、オゾン化溶液5の液面の変位を制御する。自動開閉口61は、反応槽6のいずれの壁面または底面に設けられてもよい。自動開閉口61によるオゾン化溶液5の液面の変位速度は、実施例1におけるカセット移動機構による基板の移動速度と同等であってよい。場合により、液面を連続的または断続的に移動させてよい。オゾン化溶液5の液面を変位させる速度等は、前述の図3についての記述を参照して制御するのが好ましい。

#### 【0042】実施例3

本発明は、前述の方法および装置の別態様として、実施例1および2に記載の装置にさらに超音波発生手段を装備し、オゾン化溶液および基板に超音波振動を付与することによって処理能力を向上させる方法および装置も提供する。図5に、本実施例において使用するフォトレジスト膜除去装置（A3）の一実施例を示す（ただし、特記する素子および機能以外は、実施例1に記載の装置と同様であってよい）。本実施例に使用する装置（A3）において、超音波発生手段71は、従来公知のものであってよい。図5において、超音波発生手段71は、密閉容器7の底部に装備されているが、オゾン化溶液および基板に有効に超音波振動を付与できるのであれば、設置される場所は限定されず、例えば、反応槽底部に設置されてもよい。

【0043】図5において、まず、原料ガス（酸素を含むガス；図示せず）を、ブロー116を介してオゾン発生器1に送気する。一部がオゾン化したガスを膜式溶解モジュール21に供給し、ポンプ4から供給される溶液と混合してオゾン化溶液とし、これを、供給管114を通じて密閉容器7内の反応槽6へ供給する。溶液に溶解されなかった余剰のガスは、循環して、再度ブロー116およびブ



(7)

特開2000-147793

11

ゾン発生器1を通じて、再度膜式溶解モジュール21に送気される。ここで、循環されるガスが若干の水分を含む場合、オゾン発生器1内でのオゾン発生効率が経時的に低下することがある。本実施例では、フロア116とオゾン発生器1の間に冷却型除湿器115を設置することで、このような水分を除去し、オゾン発生器1内でのオゾン発生効率が経時変化を抑制する。

【0044】オゾン化溶液を滴した反応槽内に、基板全体を浸漬する。超音波発生手段を作動すると、オゾン化溶液および基板に振動が伝播する。この振動により、10 基板のフォトレジスト膜表面を被覆していた溶液の膜が破壊される。それにより、フォトレジスト膜表面とオゾン化溶液との接触頻度が高まり、フォトレジスト膜の除去速度が顕著に向上する。

#### 【0045】実施例4

本実施例では、オゾンガスをフォトレジスト膜除去溶液と別個に供給する方法およびそれに使用する装置(A4)について説明する。図6は、密閉容器内に、フォトレジスト膜除去溶液を入れる反応槽と基板を上下に移動させるカセット移動機構を、および外部から密閉容器内へフォトレジスト膜除去溶液とオゾンガスを別個に供給するための各供給管をそれぞれ設けたフォトレジスト膜除去装置(A4)を示す。ここで、オゾン化ガス110は、溶液と混合せず、オゾン発生器1から供給管112を介して直接、密閉容器7内に供給されるため、高濃度のオゾンガスが供給できる。また、フォトレジスト膜除去溶液5は、循環させる必要がないことから、必要な量をその都度、溶液供給管117から供給するものとする。ただし、特記する素子および機能以外は、実施例1に記載の装置と同様であってよい。本実施例では、まず、基板8 30 全体を前記溶液5中に浸漬する。次に、基板8全体を引き上げ、別個に供給されるオゾン化ガス110と接触させる。これにより、フォトレジスト膜表面に溶液の薄膜が形成され、オゾン化ガスが浸透し易くなり、膜の除去速度がより改善される。

【0046】本実施例において、フォトレジスト膜除去溶液は、実施例1に記載したものがいずれも使用できるが、フォトレジスト膜表面に溶液の薄膜を形成し易かつ蒸発し易い点から、特に、イソプロピルアルコールが好適である。

【0047】本実施例では、フォトレジスト膜の分解速度を向上させ、かつ表面に形成される溶液の膜の蒸発を促進するために、フォトレジスト膜除去溶液を、通常使用される加熱手段(図6中、11)により加熱してもよい。加熱手段の設置により、分解または剥離により低分子量化したフォトレジスト膜片等を効率よく分解して、溶液の交換頻度を抑制することもできる。この場合、フォトレジスト膜除去溶液は、100℃までの任意の温度に加熱してよい。

#### 【0048】実施例5

12

本実施例の特徴は、オゾン化ガスと噴霧形態のフォトレジスト膜除去溶液をそれぞれ別個に、連続してまたは断続的に供給することである。本実施例では、例えば、図7に示すようなフォトレジスト膜除去装置(A5)を使用する。この装置(A5)は、密閉容器7にオゾン化ガスを供給するための供給管112、フォトレジスト膜除去溶液をミスト形態で供給するための溶液噴射管302、洗浄用溶液を噴霧形態で供給するための溶液噴射管300並びに過剰のオゾン化ガス110および/または使用後のフォトレジスト膜除去溶液31および洗浄液31'を回収して処理するための各処理設備151および131を含む。基板8は、密閉容器7内に任意の手段(図示せず)により固定されている。

【0049】前記装置(A5)におけるフォトレジスト膜の除去は、最初に基板8を密閉容器7内に固定する。次に、フォトレジスト膜除去溶液を加圧器301を介して送液管302から噴霧する。ここで使用するフォトレジスト膜除去溶液は、実施例1に記載のものと同じであってよい。また、前記溶液の噴霧は、連続的または間欠的であってよい。ここで、前記溶液の噴霧量は、処理する基板の大きさやフォトレジスト膜の厚さに依存して変化してよい。溶液の噴霧と同時にまたは前後して、オゾン発生器1で発生したオゾン化ガス110を密閉容器7内へ供給する。

【0050】供給されたミスト状のフォトレジスト膜除去溶液31によって、基板表面のフォトレジスト膜上に薄い被膜が形成される。次いで、雰囲気中に存在するオゾンガスとの作用により前記膜が酸化分解または剥離され、分解または剥離された低分子量のフォトレジスト材料が被膜中に溶解される。酸化分解により溶液の被膜中にフォトレジスト成分が溶け込むと、オゾン化ガスは、溶液に溶け込んだフォトレジスト成分の分解に消費される。基板上のフォトレジスト膜まで十分に供給されなくなる。そのため、前記フォトレジスト膜除去溶液と同じ溶液または純水を洗浄液として、噴射口300から基板8に一定の時間毎に噴霧して、基板表面を洗浄することが望ましく、好ましくは、実施例1において間欠的に基板を移動する際と同様の時間間隔(例えば、0.5~2分置きに10秒~1分間噴射する等)で行なうことができる。40

【0051】その後、溶液の噴霧、オゾンガスとの接触による酸化分解およびそれらの洗浄工程を1パスとし、これを数回繰り返すことにより、より高速にフォトレジスト膜を除去することが可能である。

【0052】上記プロセスにより発生する、余剰のオゾン化ガス110、使用後のフォトレジスト膜除去溶液31および洗浄液31'は、溶液処理槽151または排オゾン処理器13によって回収および/または処理されて、廃棄または再使用に付することができる。溶液処理槽151は、処理効50 率を高めるために、既知のヒーター等の加熱手段11を装

13

備していてもよい。本実施例の方法および装置は、廃液および排気処理まで考慮したものであり、これにより、極めて高速のフォトリソ膜除去処理が実現できる。

【0053】

【発明の効果】本発明の方法によれば、処理しようとする基板表面と前記溶液の液面との相対位置を変化させることによって、フォトリソ膜とオゾンガスおよびフォトリソ膜除去溶液との接触頻度が高まり、フォトリソ膜の分解除去速度を促進することができる。

【0054】また、本発明で使用するフォトリソ膜除去溶液は、オゾンを含み得るものであれば、純水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液または有機溶媒から選ばれる従来既知の溶媒がいずれも使用できる。本発明では、例えば、オゾンを含み得るフォトリソ膜除去溶液中に混入させることによりオゾンおよびフォトリソ膜除去溶液を同時に供給できるため、フォトリソ膜の分解除去速度をさらに促進することができる。また、オゾンおよびフォトリソ膜除去溶液をそれぞれ別個に供給することも可能であることから、原料コストの調整が容易である。

【0055】本発明によれば、前記相対位置の変化は、基板底部が前記溶液の液面上に存在する位置から基板上部が前記溶液の液面下にある位置までの任意の範囲において、基板自体を上下に移動させるか、またはフォトリソ膜除去溶液の液面を変位させることにより可能であり、これにより、基板全面に互る均一なフォトリソ膜の除去処理が可能となる。

【0056】処理系内に超音波振動を与えることによって、前記分解除去速度をさらに向上することも可能である。

【0057】本発明の方法およびそれに使用される装置において、フォトリソ膜除去溶液を蒸気またはミスト形態として使用すると、高濃度のオゾンガスとの接触によってフォトリソ膜の低分子量化がさらに促進され、その後、噴霧状のフォトリソ膜除去溶液で洗い流すことにより、酸化分解および剥離速度を顕著に向上できる。

【0058】本発明の装置内には、作業後、余剰のオゾンガスおよび/またはフォトリソ膜除去溶液を回収して処理するための処理槽を組み込むことにより、フォトリソ膜を除去するのに使用する原料の量を最小限にすることも可能である。

【0059】さらに、本発明の装置は、余剰のオゾンガ

(8)

特開2000-147793

14

スやフォトリソ膜除去溶液の排出に関し、回収および処理するために処理槽を有し、それにより無害なガスあるいは溶液として排出できるため、環境に悪影響を及ぼさない。また、本発明の装置は、密閉された系内で操作されるため、原料を蒸気やミストとして使用する場合も、大気中に有害なガスや蒸気が飛散し得ない。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図2】 本発明のフォトリソ膜除去方法によるフォトリソ膜の除去を表す概念図である。

【図3】 本発明のフォトリソ膜除去方法における、処理時間に対する半導体基板とフォトリソ膜除去溶液の液面との相対位置を表す概念図である。

【図4】 実施例2に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図5】 実施例3に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図6】 実施例4に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図7】 実施例5に係る本発明のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

【図8】 先行技術に記載のフォトリソ膜除去装置を表す模式的な断面図である。

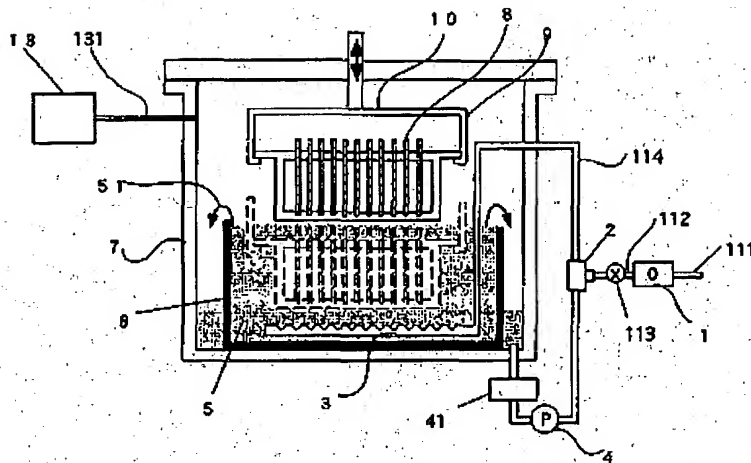
【符号の説明】

1…オゾン発生器、2…エジェクター、3…オゾン化溶液噴射管、3'…オゾン化ガス噴射孔、4…ポンプ、5…オゾン化溶液、5'…熱濃硫酸、6、6'…反応槽、6''…石英製容器、7…密閉容器、8、8'…基板、9、9'…基板カセット、10…カセット移動機構、11…加熱手段、13…排オゾン処理器、21…膜式溶解モジュール、31…フォトリソ膜除去溶液、31'…洗浄液、41…フィルター、51…オゾン化溶液のオーバーフロー方向、52…オゾンガス気泡、61…自動開閉口、71…超音波発生手段、81…フォトリソ膜、82…気液界面付近、110…オゾン化ガス、111…原料ガス供給管、112…オゾン化ガス供給管、113…逆止弁、114…オゾン化溶液供給管、115…冷却型除湿器、116…フロア、117…フォトリソ膜除去溶液供給管、118…溶液用ドレイン、119…バルブ、120…石英製送気管、131…排ガス送気管、132…送風機、140…洗浄液送液管、151…溶液処理槽、300…洗浄液噴射口、301…加湿器。

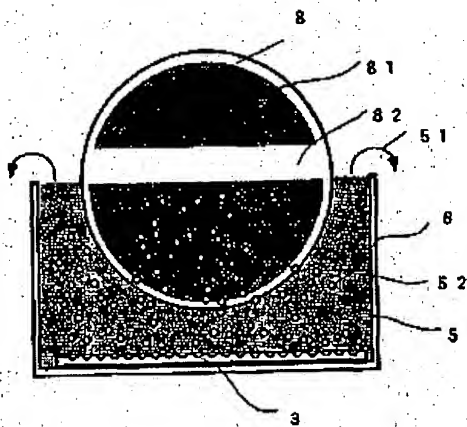
(9)

特開 2000-147793

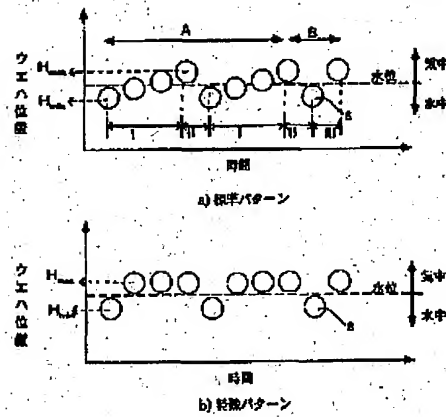
【圖 1】



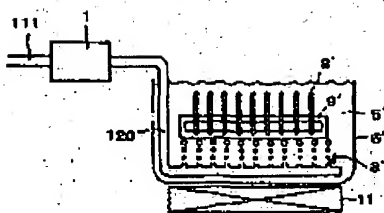
【圖2】



【圖3】



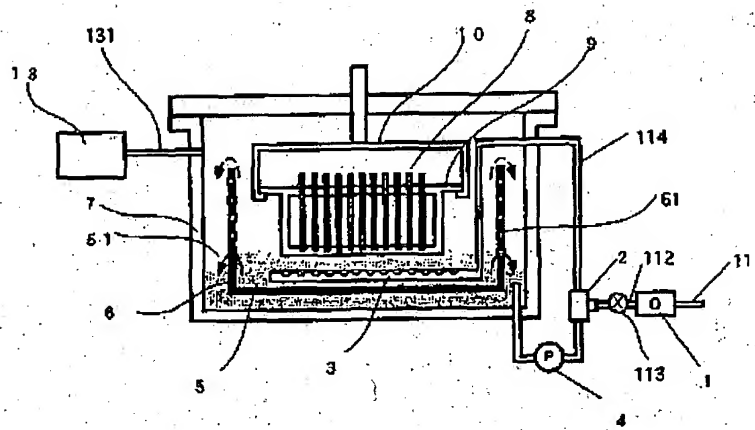
【圖8】



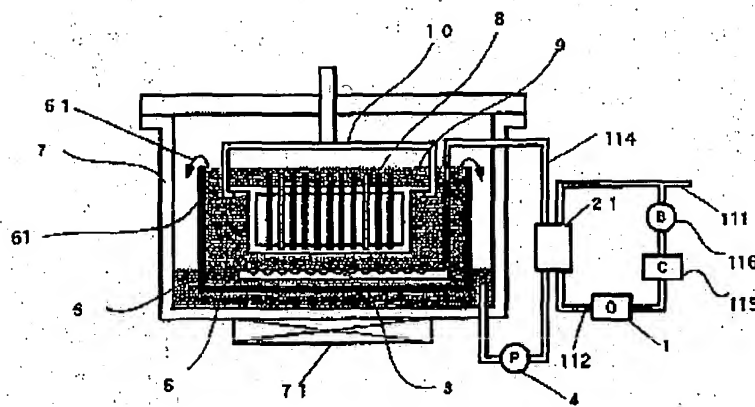
(10)

特開2000-147793

【図4】



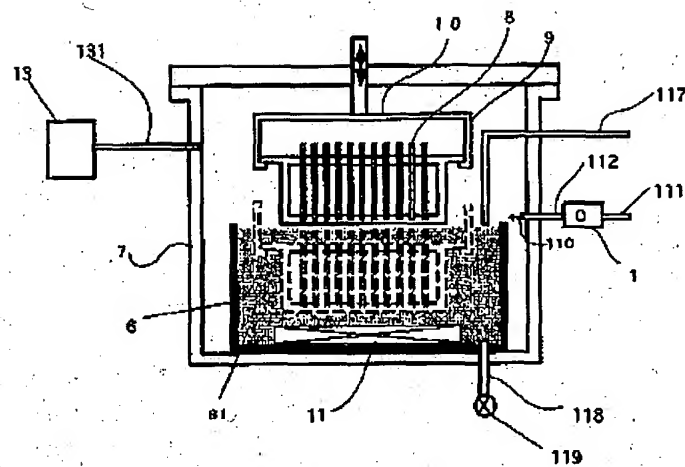
【図5】



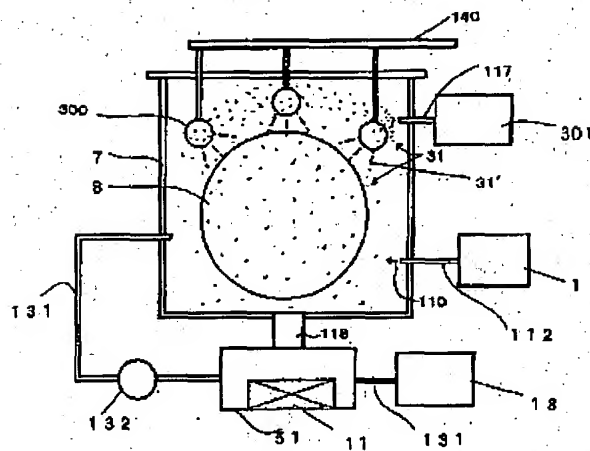
(11)

特開2000-147793

【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.  
// C23F 1/00識別記号  
1-04F I  
H 0 1 L 21/305ターワード (参考)  
Z

(72)発明者 野田 清治  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内  
(72)発明者 宮本 誠  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 百本 昌樹  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内  
(72)発明者 大森 雅司  
静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理工  
業株式会社島田製作所内

(12)

特開2000-147793

(72)発明者 片岡 辰雄

静岡県島田市阿知ヶ谷25番地 島田理化工  
業株式会社島田製作所内

Fターム(参考)

2H09G AA25 HA18 HA20 HA30 LA03

4K057 WA01 WB06 WC10 WX10 WA03

WM04 WM18 WN01

5F004 BC07 BD01 DB23 DB26 EA10

5F043 AA02 AA31 CC16 DD19 EE06

EE36

5F046 MA02 MA03 MA05 MA07 MA10